

锂离子电池用三维网状水系黏结剂的研究进展

Research progress in 3D network structured water-soluble binders for lithium-ion batteries

张健华^{1,2,3}, 张 伟^{1,2,3}, 余章龙^{1,2}, 史碧梦^{1,2}, 杨娟玉^{1,2,3}

(1 有研科技集团有限公司 国家动力电池创新中心, 北京 100088;

2 国联汽车动力电池研究院有限责任公司, 北京 100088;

3 北京有色金属研究总院, 北京 100088)

ZHANG Jian-hua^{1,2,3}, ZHANG Wei^{1,2,3}, YU Zhang-long^{1,2},

SHI Bi-meng^{1,2}, YANG Juan-yu^{1,2,3}

(1 National Power Battery Innovation Center, GRINM Group Corporation Limited, Beijing 100088, China; 2 China Automotive Battery Research Institute Co., Ltd., Beijing 100088, China; 3 General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China)

摘要: 硅材料由于具有很高的理论比容量($4200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)而成为下一代锂离子电池的关键负极材料之一, 但是其在嵌/脱锂过程中会产生巨大的体积变化, 使电极的循环性能变差。黏结剂作为电极的主要成分之一承担着连接电极组分、维持电极结构稳定的重要作用, 使用合适的黏结剂对于改善硅基负极的循环稳定性至关重要。带有极性官能团的水系黏结剂由于可以有效改善硅基负极的电化学性能而成为现在的研究热点。本文综述硅基负极水系黏结剂的研究进展, 首先对单一线性结构黏结剂的性质进行归纳总结。在此基础上, 对具有三维网状结构的复合黏结剂的研究进展进行重点介绍, 详细讨论不同类型三维网状黏结剂的结构和性能特点, 以及应用于硅基负极时对电极性能的改善效果。最后, 提出硅基负极水系黏结剂所应具备的特性, 旨在为硅基负极水系黏结剂的开发和选择提供思路。

关键词: 锂离子电池; 硅基负极; 水系黏结剂; 三维网状黏结剂

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2019.001112

中图分类号: TM911 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2021)06-0044-11

Abstract: Silicon has been a pivotal material for the next generation lithium-ion batteries, owing to its superior theoretical capacity ($4200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$). However, the huge volume change of silicon during the process of lithiation/delithiation will lead to the instability of silicon-based anode. As a main composition of electrode, the binder plays a critical role in connecting the electrode components together and maintaining the stability of electrode, the use of an appropriate binder is essential to improve the cycling stability of silicon-based anode. Water-soluble binders which have abundant functional groups have received extensive attention due to their excellent performance in improving the electrochemical performance of silicon-based anodes. In this paper, the research progress of water-soluble binders used in silicon-based anode was reviewed. First, the properties of one-dimensional linear binders were summarized. On this basis, the research progress of composite binders with three-dimensional (3D) network structure was mainly introduced. The structure and properties of different 3D network binders were systematically analyzed. Finally, the preferred structure and properties of the water-soluble binders for silicon-based anode were proposed, and a train of thought for water-soluble binders' choice and design was provided.

Key words: lithium-ion battery; silicon-based anode; water-soluble binder; 3D network binder

电动汽车的飞速发展对锂离子电池的性能提出了更高的要求,比容量高、倍率性能好、循环寿命长的新一代锂离子电池的开发迫在眉睫^[1]。目前商业化锂离子电池的负极以石墨类碳材料构成,但是石墨的理论比容量($372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)较低、容易析锂等问题限制了锂离子电池的进一步发展^[2]。硅材料由于具有很高的理论比容量(完全嵌锂形成的 $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ 合金理论比容量为 $4200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$),并且嵌锂电位适中($\approx 0.45 \text{ V vs Li/Li}^+$)、储量丰富,被认为是下一代锂离子电池的关键负极材料^[3]。然而硅负极材料在脱嵌锂过程中会产生 $300\% \sim 400\%$ 的体积变化,造成活性物质颗粒的破碎和粉化、电极结构破坏、固体电解质膜(solid-electrolyte interphase, SEI)不断增长等问题^[4-5],最终导致硅负极容量快速衰减。

为解决上述问题,研究者对硅负极材料进行了改性研究,开发了多种纳米硅^[6-8]以及硅基复合材料^[9-11]。这些方法一定程度上缓解了硅材料体积变化造成的问题。除活性物质外,锂离子电池电极中的导电添加剂、黏结剂等非活性成分对电极性能同样起着至关重要的作用^[12]。黏结剂在电极中的作用是将电极材料和集流体连接在一起,形成完整的导电网络,维持电极结构稳定^[13]。虽然黏结剂在电极中的占比较小,但是却直接影响着电极的循环稳定性。目前商业化锂离子电池中常用的黏结剂是聚偏氟乙烯(PVDF),但是其仅能在体积变化较小的电极中发挥作用,应用于体积膨胀剧烈的硅负极时容量衰减严重。因此,新型黏结剂的开发至关重要^[14-15]。

近年来,带有极性官能团的水系黏结剂受到了广泛关注^[16]。这类黏结剂可以和硅颗粒表面的氧化层形成氢键作用,在充放电过程中保持和活性物质的结合,改善硅基负极的循环稳定性。本文对羧甲基纤维素、聚丙烯酸等一维线性结构黏结剂的性质

进行了介绍。为了进一步限制活性物质的移动和分离,维持电极结构稳定,研究者在线性结构黏结剂的基础上开发了三维网状结构的黏结剂,本文重点对三维网状结构黏结剂的研究进展进行了综述,详细讨论了不同类型三维网状黏结剂的结构和性能特点。在此基础上提出了硅基负极水系黏结剂所应具备的特性,旨在为硅基负极水系黏结剂的设计和选择提供思路。

1 一维线性黏结剂

目前研究者已经开发了多种硅基负极用水系黏结剂,主要包括羧甲基纤维素钠、聚丙烯酸、海藻酸钠、壳聚糖和瓜尔胶等。这些黏结剂呈一维线性结构,分子中含有极性官能团能够与硅颗粒表面的氧化层形成键合作用,因此应用于硅基负极时表现出优于 PVDF 黏结剂的性能。

1.1 羧甲基纤维素黏结剂

羧甲基纤维素(CMC)是由羧甲基基团($-\text{CH}_2\text{COO}^-\text{Na}^+$)取代纤维素结构中羟基($-\text{OH}$)上的氢原子衍生得到的。Drofenik 等^[17]最早将 CMC 应用于石墨负极中,硅负极材料的出现使以 CMC 为代表的水系黏结剂受到了更广泛的关注。

早期关于 CMC 在硅负极中的作用机理存在许多争论,目前氢键理论是被广泛接受的一种理论模型^[18-20]。其认为 CMC 中的极性官能团和硅颗粒表面氧化层上的羟基可以形成氢键相互作用(图 1(a)),因此 CMC 可以对硅产生较强的黏附性。同时如图 1(b)所示,这种氢键相互作用是动态可逆的,能够随着硅的体积变化不断重塑,有利于 CMC 在循环过程中保持对硅负极材料的黏结效果。基于氢键作用机理,也进一步衍生出了对各种新型水系黏结剂的研究。

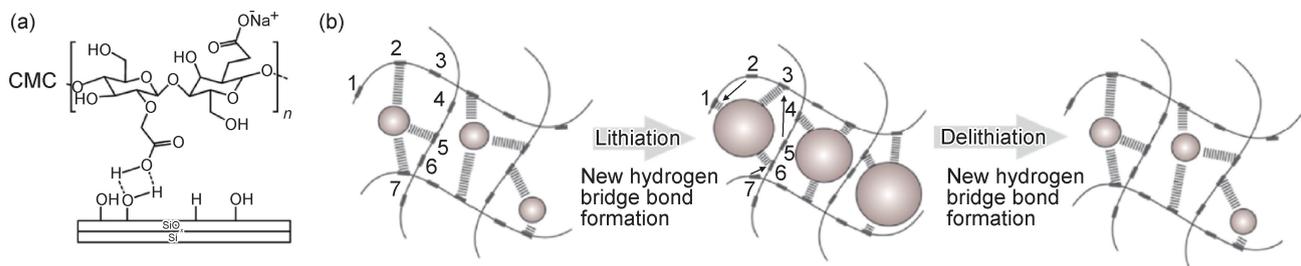


图 1 CMC 黏结剂^[20] (a)CMC 与硅颗粒之间的氢键作用示意图;(b)CMC 黏结剂在硅电极充放电过程中的作用机理示意图

Fig. 1 CMC binder^[20] (a)schematic illustration of hydrogen bond between Si particle and CMC;

(b)proposed working mechanism of CMC binder in Si anodes during the process of lithiation/delithiation

对于影响 CMC 在硅负极中作用的因素, Bridel 等^[18]进行了详细的分析。研究表明,大分子量的

CMC 能够同时连接多个 Si 颗粒,使电极结构更稳定;取代度(DS)越大的 CMC 与 Si 颗粒表面的作用位点

越多,当分子量较低时,适度增加 DS 会提高与 Si 颗粒之间的黏结强度。Hochgatterer 等^[21]也使用取代度为 0.8 和 1.2 的两种 CMC 制备了 Si/C 复合电极。结果表明,使用高取代度 CMC 制备的电极循环性能更好。因此,在工业生产中,对 CMC 黏结剂的分子量及取代度进行优选是至关重要的。

1.2 聚丙烯酸黏结剂

聚丙烯酸(PAA)是由丙烯酸单体进行自由基聚合而成的,其分子内含有大量均匀分布的羧基,应用于硅负极时具有与 CMC 类似的作用机理。Magasinski 等^[22]首次报道了将纯 PAA 用作硅负极黏结剂,发现 PAA 具有高弹性模量,并且在碳酸盐中溶胀很小,这与 CMC 是类似的。不同的是,PAA 中羧基含量更高且分子量可控,表现出比 CMC 更好的黏结性,使得其制备的电极容量衰减更慢。

Komaba 等^[23]对比了 PVDF,CMC,PAA 在氧化亚硅负极中的性能,认为由于 PVDF 的结晶性较强,

所以倾向于和活性物质以晶体混合物的形式存在,而 PAA 可以在活性物质表面形成薄涂层,黏结力更强。之后该课题组发现,相比于酸性的 PAAH ($-\text{COOH}$),采用 PAA 的碱金属盐 PANa ($-\text{COO}^- \text{Na}^+$) 作为黏结剂的电极具有更高的库仑效率和更好的循环性能^[24-25]。他们认为这是由于聚合物构象的差异造成的:通常 PAAH 中羧基为弱酸性,在水溶液中解离较少,因此 PAAH 分子容易通过羧基之间的氢键发生团聚。而其碱金属盐在水溶液中更容易水解,解离后的羧基之间由于具有静电排斥作用使其具有更好的分散性。因此聚丙烯酸的碱金属盐具有比 PAAH 溶液更高的黏度。对中和度进一步发现,采用 $\text{PAH}_{0.2}\text{Na}_{0.8}$ 为黏结剂的电极具有最优的电化学性能^[26-27]。因为 $\text{PAH}_{0.2}\text{Na}_{0.8}$ 具有适中的流变性能,使制备的电极具有合适的孔隙。 $\text{PAH}_{0.2}\text{Na}_{0.8}$ 分子中少量的 $-\text{COOH}$ 基团还可以通过氢键进行适度交联,进而改善电极的机械强度(图 2)。

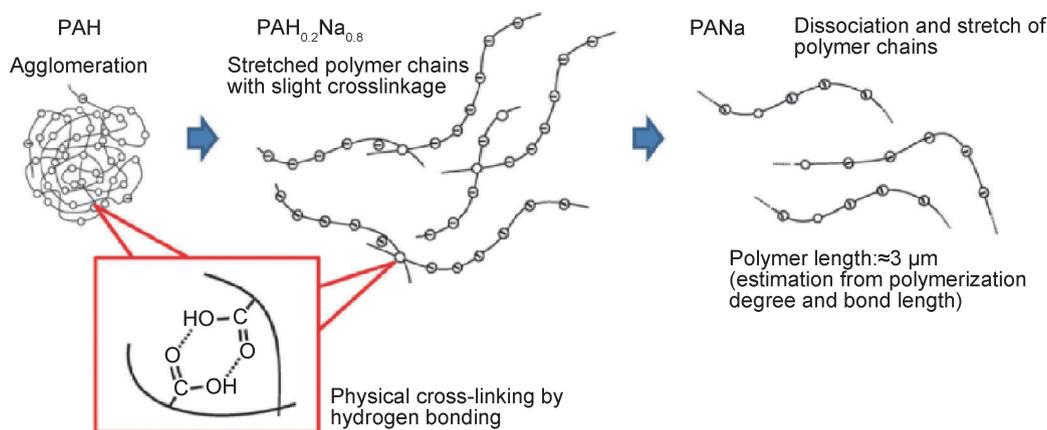


图 2 溶解在水中的 PAH, $\text{PAH}_{0.2}\text{Na}_{0.8}$ 和 PANa 的聚合物链构象示意图^[27]

Fig. 2 Schematic illustration of polymer chain conformation of PAH, $\text{PAH}_{0.2}\text{Na}_{0.8}$ and PANa dissolved in water^[27]

PAA 黏结剂相比于 CMC 的优势主要在于羧基官能团密度高,且作为一种合成类聚合物,容易在工业生产中对其分子结构、分子量进行合理控制。Komaba^[23-27]课题组的研究表明,PAA 的碱金属盐具有比 PAA 更高的黏度和分散性,因此更适合用作硅基负极的黏结剂。目前由 PANa 衍生的水系黏结剂也逐渐成为 CMC 黏结剂更优的替代品。

除 PAA 外,也有研究者开发了带有羟基 ($-\text{OH}$)^[28]、腈基 ($-\text{CN}$)^[29]、酰胺基 ($-\text{CONH}_2$)^[30] 的聚乙烯类黏结剂,应用于硅负极时也表现出了良好的性能。

1.3 海藻酸钠黏结剂

海藻酸钠(Alg)是从海藻中提取出的一种天然多糖类聚合物,其分子由 β -D-甘露糖醛酸(β -D-mannuronic,

M)和 α -L-古洛糖醛酸(α -L-guluronic, G)按 β -(1 \rightarrow 4)键连接而成。Kovalenko 等^[31]首次报道了将海藻酸钠作为黏结剂应用于纳米硅负极中,电极在 100 周次循环内可以保持 $1700 \sim 2000 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的可逆比容量,明显优于 CMC 和 PVDF 黏结剂。研究表明,Alg 与 CMC 具有许多类似的性质,包括具有高弹性模量、在电解质中较小的溶胀、可以与硅负极材料形成氢键相互作用等。Alg 黏结剂的优势在于:(1) Alg 分子中羧基官能团天然存在,密度更高,分布更均匀,因此有利于在硅颗粒表面均匀覆盖,并形成稳定的 SEI 膜;(2) Alg 分子极性比 CMC 大,因此对电极材料形成的黏结力更强;(3) Alg 黏度更高,在低浓度下就可以防止硅颗粒在电极浆料中发生聚集和沉淀,因此有利于降低电极中的黏结剂含量,提高电极电导率。

为了进一步增强黏结剂对电极组分的黏附性, Ryou 等^[32]将邻苯二酚基团引入到 Alg 主链中制备了 Alg-C 黏结剂。该黏结剂对硅颗粒具有明显增强的黏附性。在电化学测试中, Si-Alg-C 具有 $3440 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的可逆容量, 高于 Si-Alg 电极, 容量的提升正是因为邻苯二酚官能团的引入增强了与活性物质和集流体之间的黏结力。

1.4 壳聚糖黏结剂

壳聚糖(CS)由随机分布的 D-葡萄糖胺(脱乙酰化单元)和 N-乙酰基-葡萄糖胺(乙酰化单元)按 $\beta(1 \rightarrow 4)$ 键连接而成, 其分子结构与纤维素相似, 呈直链状, 极性较强, 并且具有羟基、氨基等官能团。而羧甲基壳聚糖(C-CS)则是由羧甲基取代壳聚糖中部分羟基和氨基而得到的聚合物。Yue 等^[33]使用 C-CS 制备的纳米硅电极首周可逆容量为 $3800 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 库仑效率达到 89%, 明显高于 CMC, Alg 电极。循环性能方面, Si/C-CS 电极循环 100 周次后仍具有 $766 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量, 而 CMC 电极循环至 40 周次基本失去活性。C-CS 表现出更优性能的原因可能是分子中极性官能团更丰富, 因此对硅颗粒形成了更强的黏结作用。

1.5 瓜尔胶黏结剂

瓜尔胶(guar gum, GG)也是一种天然多糖, 其主链由 β -D-吡喃甘露糖基单元(1,4-糖苷链连接)组成,

α -D-吡喃半乳糖(1,6-糖苷键连接)侧基均匀、间隔地接枝在主链上。瓜尔胶分子中含有高密度的羟基, 能够和硅负极材料形成较多的氢键作用位点。Liu 等^[34]将瓜尔胶作为硅基负极的黏结剂, 他们发现瓜尔胶具有更高的弹性模量以及优良的离子传导能力, 能够有效将锂离子传输到活性物质表面。以瓜尔胶制备的纳米硅电极具有 $3364 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的初始放电容量, 循环 100 周次后仍保持 $2222 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 性能明显优于 Alg 黏结剂。

除此之外, 研究者也使用果胶^[35]、结冷胶^[36]、卡拉胶^[37]等带有极性官能团的天然多糖类聚合物作为黏结剂, 应用于硅基负极时也表现出良好的性能。

表 1 对目前研究较多的线性结构水系黏结剂的官能团类型及应用于硅基负极时的性能表现进行了汇总^[18,22,31,33-34]。这些水系黏结剂的共性是具有含氧(O)或氮(N)元素的极性官能团, 这些官能团能够和硅颗粒表面的氧化层形成氢键相互作用, 同时这种氢键相互作用是可逆的, 随着硅的体积变化而发生断裂和重塑。然而, 对于高比容量的硅负极材料来说, 仅开发单一线性结构的黏结剂提升和硅材料表面的键合作用是不够的, 硅材料循环过程中的巨大体积变化仍旧会造成硅材料的滑移或与导电剂的分离等问题, 使得硅材料的循环性能改善有限, 难以满足实际应用中复杂的要求。

表 1 不同线性黏结剂的官能团类型和性能表现

Table 1 Functional groups and performance of different linear binders

Binder	Functional group	Active material	Initial specific capacity/ ($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)	Capacity retention ratio/cycle number	Reference
CMC	—OH, —COONa	SiNPs	4000	25%/100th	[18]
PAA	—COOH	SiNPs	3500	57%/100th	[22]
Alg	—OH, —COONa	SiNPs	2000	85%/100th	[31]
C-CS	—OH, —COOH, —NH ₂	SiNPs	1990	48%/50th	[33]
GG	—OH	SiNPs	3364	66%/100th	[34]

2 三维网状黏结剂

目前, 对上述黏结剂体系进行复合改性成为硅基负极水系黏结剂研究的一大热点。通过对聚合物的成分和结构进行设计, 研究者开发了多种性能优异的黏结剂。其中具有三维网状结构的黏结剂由于可以形成高机械强度的骨架将硅负极材料包裹在内, 有效限制电极组分的移动和分离, 大幅改善硅基负极的循环稳定性, 而受到了广泛关注。

2.1 原位共价交联黏结剂

以上述线性聚合物黏结剂为基础, 研究者开发了

多种原位交联方法使黏结剂在电极中形成共价交联的网络结构。这些方法包括原位热交联、光催化交联、添加交联剂交联等, 构建的网状黏结剂相比线性黏结剂能够更好地维持电极结构的稳定。

2.1.1 原位热交联

电极制备过程中需要经历真空干燥, 而聚合物中的某些官能团也可以在此过程中发生化学反应产生交联。因此研究者通过将带有不同官能团的黏结剂进行复合使用并对干燥工艺进行调整, 使复合黏结剂在电极的干燥过程中原位交联。此交联过程中常涉及的化学反应包括羧基(—COOH)和羟基(—OH)之间的酯

化反应^[38-42]以及羧基和氨基(—NH₂)之间的酰胺化反应^[43]等。

Koo等^[38]开发了交联聚丙烯酸-羧甲基纤维素(c-PAA-CMC)黏结剂,将CMC和PAA作为黏结剂制备电极,在150℃下真空干燥极片的过程中,PAA中的羧基与CMC中的羟基发生脱水缩合,形成酯键。交联后的黏结剂有效限制了电极厚度的变化,且改善了电极的循环性能。电极性能的提升是由于c-PAA-CMC黏结剂网络可以限制硅颗粒的移动,保持活性物质与导电剂之间的电接触;并且由于外部网络结构的存在,电极材料内部的孔隙可以得到更充分的利用。Song等^[39]通过PAA和聚乙烯醇(PVA)的原位热交联制备了一种可以用于硅负极的新型可变形凝胶聚合物黏结剂。如图3所示,这种黏结剂具有羧基和羟基官能团,可以与硅颗粒牢固结合。PAA-PVA黏结剂制备的电极也表现出优异的电化学性能,首周嵌锂容量达到3616 mAh·g⁻¹,循环100周次后容量剩余2283 mAh·g⁻¹。

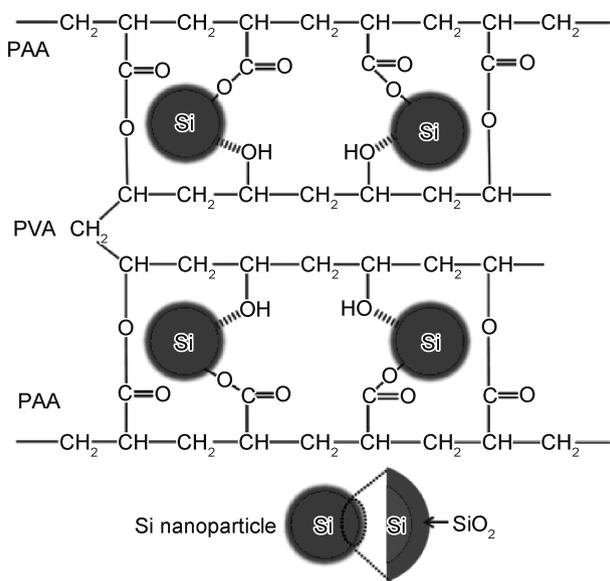


图3 PAA-PVA黏结剂的结构以及与硅颗粒相互作用示意图^[39]

Fig. 3 Chemical structure and illustrative interaction between crosslinked PAA-PVA and silicon particles^[39]

此外,也有研究者使用弹性形变能力较好的普鲁兰多糖^[40]、柔韧性良好的天然阿拉伯树胶^[41]以及海藻酸钠^[42]等作为羟基供体,并将其和PAA结合作为硅基负极黏结剂,所制备的电极较使用单一黏结剂电极的电化学性能明显提高。上述研究成果均表明,将具有羟基和羧基的两种聚合物进行搭配使用,在真空加热的条件下,聚合物之间能够发生酯化反应形成三维结构的黏结剂网络。

除利用羧基和羟基之间的酯化反应进行交联之外,Zhao等^[43]也通过氨基和羧基之间的酰胺化反应

制备了交联的壳聚糖黏结剂。在对极片进行真空干燥的过程中,壳聚糖中的氨基与柠檬酸或聚丙烯酸中的羧基之间发生酰胺化反应,带有多个羧基官能团的羧酸分子发挥交联剂的作用使壳聚糖分子形成三维网络状结构。

2.1.2 光催化交联

除利用聚合物之间的热反应交联外,也有研究者向黏结剂分子中引入光敏性官能团,通过光照引发黏结剂在电极中原位交联反应。Park等^[44]报道了含有光反应性二苯甲酮(BP)基团的PAA-BP黏结剂,在紫外光照射电极时,二苯甲酮会产生自由基,在分子间形成C—C键,使PAA-BP聚合物交联。与未进行光交联的电极进行对比,交联后电极的循环性能明显提高,循环100周次之后可以保持约1200 mAh·g⁻¹的容量。但是考虑到工业生产中电极厚度和压实密度的要求,通过光催化引发黏结剂之间的原位交联反应仅对电极表层具有明显效果,而难以作用于电极内部,因而此方法的应用前景有限。

2.1.3 交联剂交联

通过上述方法制备的黏结剂虽然能够有效形成共价交联结构,但是却难以控制黏结剂的交联程度。因此有研究者进一步开发了向聚合物黏结剂中添加高反应活性交联剂的方法,优点在于可以通过控制交联剂的加入量而控制黏结剂的交联度。Chen等^[45]使用戊二醛(glutaraldehyde,GA)作为交联剂对壳聚糖进行交联,得到交联黏结剂CS-GA。戊二醛中的醛基和壳聚糖中的氨基可以发生反应形成胺键。对比不同的GA用量,发现具有中度交联水平的CS-GA3(GA质量分数为3%)黏结剂薄膜具有最好的力学性能。电化学测试也表明CS-GA3电极循环100周次后容量保持率为71%,高于Si/CS电极。

综上,研究者开发了多种原位交联方法构建了具有共价交联结构的黏结剂。共价交联结构的形成提高了黏结剂的机械黏合强度,使活性物质不易发生移动和分离,电极内部的空隙能够得到更充分的利用。但是通过上述方法制备的共价交联黏结剂也存在明显缺点,首先共价交联结构的形成需要消耗水系黏结剂中的部分极性官能团,因此会使黏结剂和硅负极材料之间的作用位点减少;其次,共价键的形成不具有可逆性,在硅基负极体积变化过程中,交联结构会不可避免地发生破坏,使电极在循环后期不可逆容量增加。

2.2 动态自愈黏结剂

为了增强三维网状黏结剂对硅基负极体积变化的动态适应能力,研究者通过构建聚合物间的非共价交

联制备了具有自愈性的网状黏结剂。常见的分子间非共价相互作用机制包括正负电荷的静电作用、亲疏水作用、多重氢键作用等。这种交联结构能够在常温下自发形成,即使在电极体积变化过程中发生破坏仍能够可逆地修复。

2.2.1 正负电荷静电作用

由于水系聚合物黏结剂中的部分极性官能团在水中会发生解离,使得聚合物带有正电荷或者负电荷。将带有不同电荷的聚合物黏结剂进行复合使用,黏结剂之间能够通过静电作用自发形成可逆的交联结构。Lim 等^[46]在聚丙烯酸-聚苯并咪唑(PAA-PBI)物理交联黏结剂的基础上开发了水溶性的 PAA-PEGPBI 黏结剂^[47]。聚乙二醇(PEG)部分可以使 PBI 变为水溶

性,并赋予其良好的柔韧性。PEG 中的醚键也使黏结剂具有更好的锂离子传导能力。使用 PAA-PEGPBI 黏结剂制备的电极循环 50 周次后可以保持 $1221 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的容量,优于使用 PAA 黏结剂制备的电极。

同样基于此理论,本课题组开发了藻酸盐-羧甲基壳聚糖复合聚合物(Alg-C-CS)作为锂离子电池硅负极黏结剂^[48](图 4)。Alg 中的羧酸盐($-\text{COO}^-$)与羧甲基壳聚糖中的质子化胺($-\text{NH}_3^+$)之间存在静电相互作用,这种相互作用是可逆的,能够赋予黏结剂自愈合的效果。电化学测试表明,Alg-C-CS 电极首周充放电比容量为 $2565/1910 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,循环 100 周次后容量剩余 $750 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,性能明显优于 Si-Alg 和 Si-C-CS 电极。

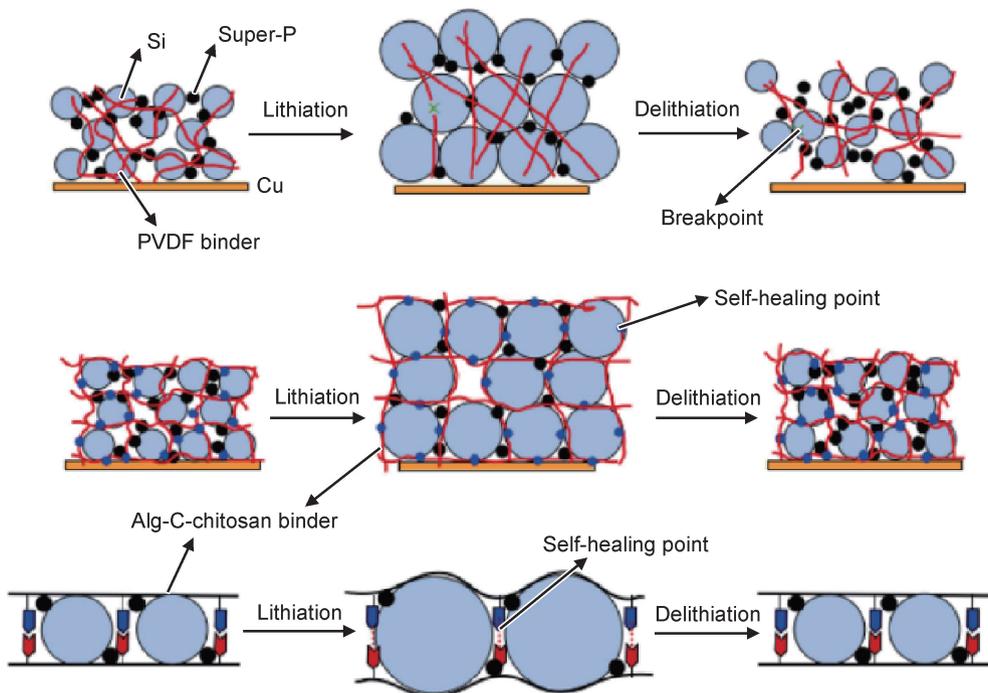


图 4 PVDF 和 Alg-C-CS 黏结剂的作用机理示意图^[48]

Fig. 4 Schematic illustrations of working mechanism of PVDF and Alg-C-CS binders^[48]

在水溶液中,不同 Alg 分子中的 G 嵌段能够和多价阳离子通过静电作用结合,使 Alg 溶液形成凝胶^[49-51]。孙世刚课题组通过将 CaCl_2 加入 Alg 溶液中制备了 Alg 水凝胶黏结剂^[49]。电化学分析表明, Ca^{2+} -Alg 黏结剂所制备的纳米硅电极在 120 周次循环后仍具有 $1822 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的放电比容量,高于 Alg 电极。这说明离子交联的形成有效改善了电极结构的稳定性。之后该课题组对比了不同阳离子对黏结剂性能的影响,分别制备了 M^{2+} -Alg ($M = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Zn}, \text{Mn}$) 以及 Al^{3+} -Alg^[50]。研究表明, Ba^{2+} -Alg 溶液具有最高的黏度,并且制备的电极也具有最高的剥离强度。

电化学测试表明, Ba^{2+} -Alg 与 Al^{3+} -Alg 电极表现出最好的循环性能,300 周次后容量保持率分别为 59.2% 和 62.0%,高于 Ca^{2+} -Alg 电极。

上述研究表明,基于正负电荷之间的静电作用可以有效构建黏结剂交联网络,并且此过程自发进行,无需额外的外界条件驱动。目前研究较多的 CMC, PAA, Alg 等带有羧基官能团的水系黏结剂均可以作为其中的负电荷载体,而阳离子型聚合物黏结剂目前报道仍然较少。

2.2.2 亲疏水作用

同静电相互作用类似,聚合物中的部分基团具有

疏水性,因此在水溶液中可以相互亲和使黏结剂自发形成交联结构。Kwon 等^[52]基于超支化环糊精设计了动态交联的黏结剂体系。如图5所示,该黏结剂以超支化 β -环糊精聚合物(β -CDP)作为主体网络,以3,4,5-三羟基苯甲酸衍生的具有6个金刚烷封端基团的聚合物(6AD)作为客体分子。金刚烷与 β -CDP之间

通过亲疏水作用可以发生动态可逆交联。相比不加入客体分子以及使用 α -CDP或 γ -CDP制备的黏结剂,使用 β -CDP/6AD黏结剂制备的纳米硅电极循环性能明显提高,说明 β -CDP与6AD之间建立了有效的主客体相互作用,并且这种相互作用对电极性能的改善至关重要。

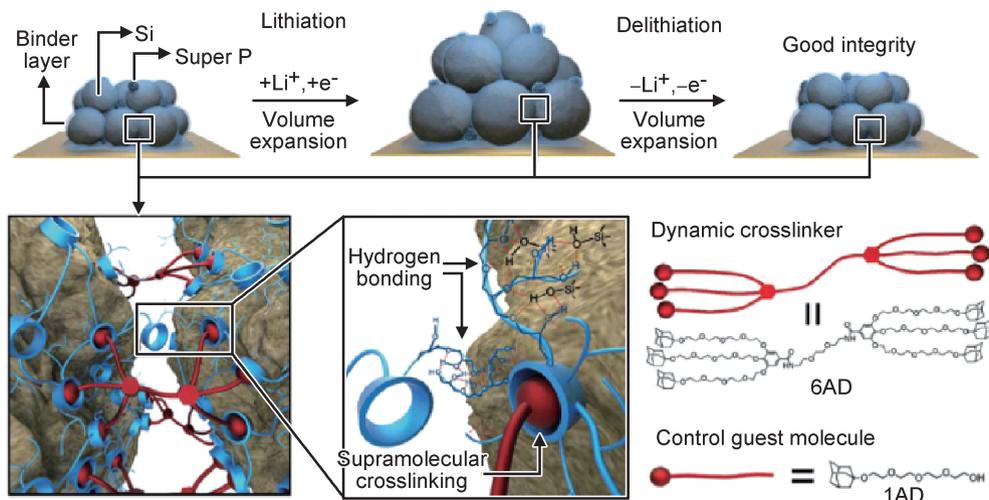


图5 β -CDP和6AD动态交联黏结剂的作用机理及金刚烷客体分子的化学结构示意图^[52]

Fig. 5 Proposed working mechanism of dynamic crosslinking of β -CDP and 6AD and chemical structures of guest molecules incorporating adamantane moiety^[52]

2.2.3 超分子多重氢键作用

脲基嘧啶酮(UPy)中具有多个含氧、氮元素的氢键位点,能够通过多氢键缔合作用形成二聚体。与单一氢键作用不同,UPy之间形成的四氢键作用更强也更稳定。基于这种特殊效应,Zhang 等^[53]合成了具有自愈合效果的PAA-UPy超分子聚合物黏结剂。将PAA-UPy作为硅基负极的黏结剂时,随着硅基负极不断发生体积变化,UPy基团间能够可逆地形成UPy-UPy二聚体,使黏结剂具有自愈合效果。以PAA-UPy黏结剂制备的纳米硅电极初始放电容量达 $4194 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,循环110周次后仍保持 $2638 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,性能明显优于CMC或PAA黏结剂。

综上,研究者通过多种方法构建了非共价交联的黏结剂体系。此类黏结剂具有以下优势:首先非共价交联的形成不会消耗黏结剂中的极性官能团,因此黏结剂和硅负极材料之间的相互作用更强;其次,非共价交联在室温下自发形成,无需改变现有的电极制备工艺。黏结剂之间的非共价交联结构即使在电极体积膨胀时发生破坏,也可以在体积收缩时发生自动修复,有利于维持硅基负极在长期循环过程中的稳定性。

2.3 高韧性交联黏结剂

由于传统水系黏结剂普遍刚性较强、弹性形变能

力差,应用于硅基负极时容易导致电极开裂^[35,54]。最近研究者在开发三维网状黏结剂的基础上进一步关注黏结剂的力学性能,合成了具有高韧性、高弹性的交联黏结剂。这类黏结剂能够随着硅负极材料的体积变化进行弹性伸缩,使硅基负极的循环稳定性达到了更高水平。

2.3.1 硬/软质聚合物交联黏结剂

为了改善传统水系黏结剂刚性过强的问题,研究者通过向其中引入弹性和柔韧性较好的聚合物组分,合成了力学性能更均衡的三维网状黏结剂。Lee 等^[55]合成了具有高黏结性与高弹性的壳聚糖/环氧化天然橡胶交联黏结剂(CS-ENR)。其中壳聚糖可以通过氢键对硅颗粒产生良好的黏附性,而天然橡胶可以在充放电过程中可逆地拉伸和收缩。力学性能测试表明,天然橡胶的加入使壳聚糖的拉伸强度明显提高。Liu 等^[56]通过原位聚合的方法合成了具有3D互穿网状结构的PFA(聚糠醇)-PVA黏结剂。其中PFA是一种硬质聚合物,具有较高的弹性模量,在电极中作为刚性黏结剂骨架;而PVA是软质聚合物,具有较好的柔韧性,在电极中作为填充剂,缓冲硅负极材料的体积变化。

上述研究均表明,对于硅基负极用三维网状黏结剂,合理平衡其刚性、柔韧性和弹性等力学性质是至关

重要的。对于体积膨胀剧烈的电极,需要黏结剂具有优异的弹性形变能力,此时应适当增加黏结剂中的高柔韧性成分;而对于体积膨胀较小的电极,黏结剂的高弹性模量和高黏结性更为重要,可以适当增加黏结剂中的刚性成分。

2.3.2 高拉伸性 c-PAM 水凝胶黏结剂

具有交联结构的高强度水凝胶近年来受到研究者的广泛关注,在组织工程、药物输送等领域应用广泛。Zhu 等^[57]将共价交联聚丙烯酰胺(c-PAM)水凝胶作为硅基负极黏结剂。其中极性酰胺基团可以和硅负极材料形成氢键作用,同时这种黏结剂具有极好的拉伸性能,能够拉伸至初始长度的 6 倍而不发生断裂。应用于纳米硅电极中,电极循环 100 周次后可以保持 2843 mAh · g⁻¹ 的比容量,相当于初始容量的 90.1%。

2.3.3 分子滑轮黏结剂

机械键的发明是超分子化学的里程碑,也使化学

和机械两大学科进一步交融。将机械键的概念与聚合物黏结剂结合是提升硅基负极用黏结剂力学性能的重要思路。Choi 等^[58]将聚轮烷和 PAA 结合,合成了具有动滑轮结构的交联黏结剂(PR-PAA)。如图 6 所示,聚轮烷分子中串联的多个 α -环糊精可以起到“动滑轮”的作用,使黏结剂能够分散硅颗粒体积膨胀带来的应力。这种黏结剂具有优异的力学性能,可以达到 300% 的断裂伸长比。此外,PAA 以及环糊精上极性官能团能够与硅颗粒形成氢键相互作用。电化学分析表明,PR-PAA 电极具有 2971 mAh · g⁻¹ 的可逆容量以及 91.22% 的库仑效率,高于使用 PAA 的电极(2579 mAh · g⁻¹, 81.61%)。循环性能方面,初始面积比容量为 2.67 mAh · cm⁻² 的 PR-PAA-SiMP(微米硅)电极在 150 周次循环后保留 2.43 mAh · cm⁻²。进一步将此黏结剂应用于表面修饰的 SiO₂ 负极材料中^[59],电极循环 250 周次仍可以保持初始容量的 92.6%。

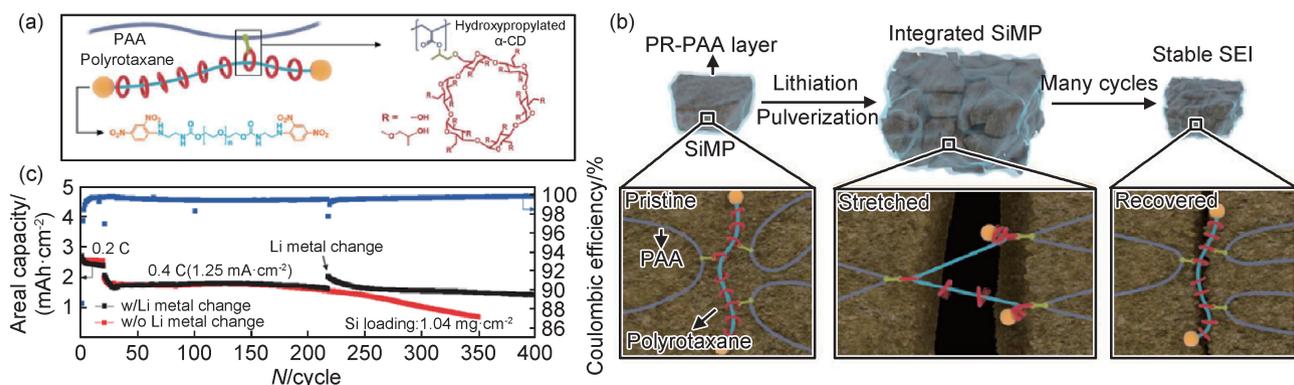


图 6 PR-PAA 黏结剂^[58]

(a) 分子结构示意图; (b) PR-PAA 黏结剂消除 SiMP 反复体积变化过程中的应力示意图;

(c) PR-PAA-SiMP 电极的放电容量保持率和库仑效率

Fig. 6 PR-PAA binder^[58]

(a) molecular structure of PR-PAA binder; (b) graphical representation of the operation of PR-PAA binder to dissipate the stress during repeated volume changes of SiMP; (c) discharging capacity retention and Coulombic efficiencies of the PR-PAA-SiMP electrode

综上,研究者已经通过多种方法制备了高韧性的黏结剂体系,并极大改善了硅基负极的循环稳定性。这些黏结剂分子间以共价键、机械键等形式相互连接,形成三维网状结构,在通过极性官能团和硅负极材料形成良好黏结性的同时,还具有优良的弹性和柔韧性,能够有效缓冲硅基负极体积变化带来的应力,维持电极结构稳定,是未来硅基负极黏结剂的重要发展方向。

表 2 总结了不同三维网状黏结剂的结构特点以及应用于硅基负极时的性能表现。相比使用单一线性黏结剂的硅基负极而言,三维网状黏结剂的开发和使用使硅基负极的循环稳定性获得了明显提升。梳理三维网状黏结剂的发展脉络可知,起初研究者通过不同聚

合物官能团之间的搭配构建了简单的共价交联黏结剂。随着研究的深入,研究者开始进一步关注三维网状黏结剂的自修复能力和力学性能,开发了多种具有自愈性、高韧性、高弹性的三维网状黏结剂。这些高性能三维网状黏结剂的应用,使硅基负极的循环稳定性得到了进一步的改善。

因此,对于满足硅基负极应用需求的高性能三维网状黏结剂,以下特性至关重要(图 7): (1) 黏结剂分子能够和硅负极材料形成高密度、高强度的相互作用,保证对活性物质有较强的黏结力; (2) 具有自愈合能力,能够动态适应硅基负极材料的体积变化; (3) 具有高机械强度,可以承受硅负极材料体积膨胀带来的应力而不发生断裂。

表 2 不同黏结剂的结构特点以及性能对比

Table 2 Comparison of characteristics and performance of different binders

Characteristic	Binder	Active material	Initial specific capacity/ (mAh · g ⁻¹)	Capacity retention ratio/cycle number	Reference
<i>In situ</i> covalent crosslinking	c-PAA-CMC	SiNPs	3063	70%/100th	[38]
	PAA-PVA	SiNPs	3616	63%/100th	[39]
	PAA-BP	Si/C	1600	75%/100th	[44]
	CS-GA	SiNPs	2709	71%/100th	[45]
Noncovalent/dynamic crosslinking	PAA-PEGPBI	SiNPs	2000	61%/50th	[47]
	Alg-C-CS	Si/Gr@C	752	61%/160th	[48]
	Ca ²⁺ -Alg	Si/C	2214	82%/120th	[49]
	Al ³⁺ -Alg	SiNPs	3462	62%/300th	[50]
	β-CDp-6AD	SiNPs	1600	90%/150th	[52]
	PAA-UPy	SiNPs	4194	62.9%/110th	[53]
High tenacity	CS-ENR	SiNPs	3500	67%/500th	[55]
3D structure	PFA-PVA	SiNPs	1.9(mAh · cm ⁻²)	73.7%/300th	[56]
	c-PAM	SiNPs	3160	90%/100th	[57]
	PR-PAA	SiMPs	2.68(mAh · cm ⁻²)	85%/370th	[58]
		Py-c-SiO _x	2.54(mAh · cm ⁻²)	92.6%/250th	[59]

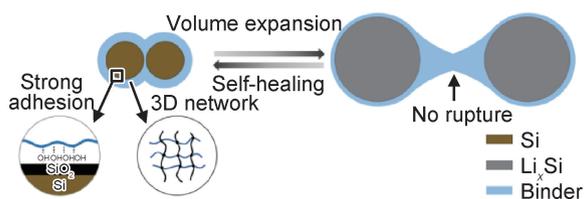


图 7 高性能三维网状黏结剂在硅基负极中的作用机理

Fig. 7 Working mechanism of high-performance 3D network binder in silicon-based anode

3 结束语

目前,针对硅基负极用高性能三维网状水系黏结剂的开发已经卓有成效,但是在商业化锂离子电池中的应用研究仍然较少。因此今后针对硅基负极用三维网状水系黏结剂的研究可主要集中在以下几方面:

(1)进一步探究水系黏结剂对硅基负极材料尤其是硅碳复合材料的作用机理,深入理解水系黏结剂对硅基负极材料表面 SEI 膜的影响;

(2)进一步开发成本低廉,制备工艺可控,性能优异的黏结剂体系。研究者在开发硅基负极用三维网状黏结剂时,除了考虑其性能特点外,还应充分考虑其大规模生产的可行性和使用方法的简便性。

(3)进一步推进三维网状水系黏结剂在高负载量(>5 mAh · cm⁻²)硅碳复合电极中的应用并优化其使用效果。由于商业化锂离子电池中黏结剂的含量一般少于 5%,而目前多数研究报告中黏结剂含量高于 10%,且电极的单位面积比容量较低(<3 mAh · cm⁻²)。因此,在低黏结剂含量、高活性物质负载的电极体系下对三维网状黏结剂的使用效果进行全面优化对于硅基

负极的商业化应用至关重要。

总之,黏结剂作为维持电极结构的主要成分,是影响高比容量硅基负极循环稳定性的重要因素。考虑到和硅负极材料之间的强相互作用以及环境友好性,水系黏结剂必然是未来硅基负极中主流的黏结剂体系。开发性能优异、可工业化应用的三维网状水系黏结剂仍需基础研究人员和工程技术人员的共同努力,进而才能实现高比容量硅基负极在锂离子电池中的全面应用。

参考文献

- [1] LU Y, ZHANG Q, CHEN J. Recent progress on lithium-ion batteries with high electrochemical performance[J]. Science China (Chemistry), 2019, 62(5):19-34.
- [2] 马昊,刘磊,苏杰,等. 锂离子电池 Sn 基负极材料研究进展[J]. 材料工程, 2017, 45(6): 138-146.
MA H, LIU L, SU J, et al. Research progress on Tin-based anode materials for lithium ion batteries[J]. Journal of Materials Engineering, 2017, 45(6): 138-146.
- [3] FENG K, LI M, LIU W, et al. Silicon-based anodes for lithium-ion batteries: from fundamentals to practical applications[J]. Small, 2018, 14(8): 1702737.
- [4] PELED E, MENKIN S. Review—SEI: past, present and future [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2017, 164(7): A1703-A1719.
- [5] 常增花,王建涛,李文进,等. 锂离子电池硅基负极界面反应的研究进展[J]. 材料工程, 2019, 47(2): 11-25.
CHANG Z H, WANG J T, LI W J, et al. Research progress on interface reaction of silicon-based anode for lithium-ion battery [J]. Journal of Materials Engineering, 2019, 47(2): 11-25.
- [6] ZHANG J, FANG S, QI X, et al. Preparation of high-purity straight silicon nanowires by molten salt electrolysis[J]. Journal of Energy Chemistry, 2020, 40: 171-179.

- [7] MA T, XU H, YU X, et al. Lithiation behavior of coaxial hollow nanocables of carbon-silicon composite[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(2): 2274-2280.
- [8] TAO Y, ZENG G F, XIAO C Y, et al. Porosity controlled synthesis of nanoporous silicon by chemical dealloying as anode for high energy lithium-ion batteries[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 554: 674-681.
- [9] 吴帅锦, 杨娟玉, 于冰, 等. 微/纳复合结构硅基负极材料[J]. *化学进展*, 2018, 30(2/3): 272-285.
- WU S J, YANG J Y, YU B, et al. Nano/micro structured silicon-based negative materials[J]. *Progress in Chemistry*, 2018, 30(2/3): 272-285.
- [10] LIU M J, GAO H Y, HU G X, et al. Facile preparation of core-shell Si@Li₄Ti₅O₁₂ nanocomposite as large-capacity lithium-ion battery anode[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 40: 89-98.
- [11] ZHU X Q, SHEN J L, CHEN X F, et al. Enhanced cycling performance of Si-MXene nanohybrids as anode for high performance lithium ion batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 378(15): 122212.
- [12] 黄贤凯, 邵泽超, 常增花, 等. 导电炭黑对富锂锰基层状氧化物电极性能的影响[J]. *材料工程*, 2019, 47(8): 13-21.
- HUANG X K, SHAO Z C, CHANG Z H, et al. Effect of conductive carbon black on electrochemical performance of Li- and Mn-rich layered oxide electrode[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2019, 47(8): 13-21.
- [13] 武兆辉, 杨娟玉, 闫坤, 等. 锂离子电池硅基负极用聚合物粘结剂的研究进展[J]. *稀有金属*, 2016, 40: 838-849.
- WU Z H, YANG J Y, YAN K, et al. Advances in polymeric binder for silicon-based anode of lithium-ion batteries[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2016, 40: 838-849.
- [14] KWON T W, CHOI J W, COSKUN A. The emerging era of supramolecular polymeric binders in silicon anodes[J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(6): 2145-2164.
- [15] 王晓钰, 张渝, 马磊, 等. 锂离子电池硅基负极粘结剂发展现状[J]. *化学学报*, 2019, 77(1): 24-40.
- WANG X Y, ZHANG Y, MA L, et al. Recent development on binders for silicon-based anodes in lithium-ion batteries[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2019, 77(1): 24-40.
- [16] LI J T, WU Z Y, LU Y Q, et al. Watersoluble binder, an electrochemical performance booster for electrode materials with high energy density[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(24): 1701185.
- [17] DROFENIK J, GABERSCEK M, DOMINKO R, et al. Cellulose as a binding material in graphitic anodes for Li ion batteries: a performance and degradation study[J]. *Electrochimica Acta*, 2003, 48(7): 883-889.
- [18] BRIDEL J S, AZAÏÏS T, MORCLETTE M, et al. Key parameters governing the reversibility of Si/Carbon/CMC electrodes for Li-ion batteries? [J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(3): 1229-1241.
- [19] MUNAO D, ERVEN J W M V, VALVO M, et al. Role of the binder on the failure mechanism of Si nano-composite electrodes for Li-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(16): 6695-6702.
- [20] VOGL U S, DAS P K, WEBER A Z, et al. Mechanism of interactions between CMC binder and Si single crystal facets[J]. *Langmuir*, 2014, 30(34): 10299-10307.
- [21] HOCHGATTERER N S, SCHWEIGER M R, KOLLER S, et al. Silicon/graphite composite electrodes for high-capacity anodes influence of binder chemistry on cycling stability[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2008, 11(5): A76-A80.
- [22] MAGASINSKI A, ZDYRKO B, KOVALENKO I, et al. Toward efficient binders for Li-ion battery Si-based anodes: polyacrylic acid[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2010, 2(11): 3004-3010.
- [23] KOMABA S, SHIMOMURA K, YABUUCHI N, et al. Study on polymer binders for high-capacity SiO negative electrode of Li-ion batteries[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(27): 13487-13495.
- [24] KOMABA S, YABUUCHI N, OZEKI T, et al. Comparative study of sodium polyacrylate and poly(vinylidene fluoride) as binders for high capacity Si-graphite composite negative electrodes in Li-ion batteries[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 116(1): 1380-1389.
- [25] YABUUCHI N, SHIMOMURA K, SHIMBE Y, et al. Graphite-silicon-polyacrylate negative electrodes in ionic liquid electrolyte for safer rechargeable Li-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2011, 1(5): 759-765.
- [26] HAN Z J, YABUUCHI N, SHIMOMURA K, et al. High-capacity Si-graphite composite electrodes with a self-formed porous structure by a partially neutralized polyacrylate for Li-ion batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(10): 9014-9020.
- [27] HAN Z J, YAMAGIWA K, YABUUCHI N, et al. Electrochemical lithiation performance and characterization of silicon-graphite composites with lithium, sodium, potassium, and ammonium polyacrylate binders[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(5): 3783-3795.
- [28] PARK H K, KONG B S, OH E S. Effect of high adhesive polyvinyl alcohol binder on the anodes of lithium ion batteries[J]. *Electrochemistry Communications*, 2011, 13(10): 1051-1053.
- [29] LUO L, XU Y, ZHANG H, et al. Comprehensive understanding of high polar polyacrylonitrile as an effective binder for Li-ion battery nano-Si anodes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(12): 8154-8161.
- [30] MIRANDA A, LI X, HAREGEWOIN A M, et al. A comprehensive study of hydrolyzed polyacrylamide as a binder for silicon anodes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(47): 44090-44100.
- [31] KOVALENKO I, ZDYRKO B, MAGASINSKI A, et al. A major constituent of brown algae for use in high-capacity Li-ion batteries[J]. *Science*, 2011, 334(6052): 75-79.
- [32] RYOU M H, KIM J, LEE I, et al. Mussel-inspired adhesive binders for high-performance silicon nanoparticle anodes in lithium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(11): 1571-1576.

- [33] YUE L, ZHANG L, ZHONG H. Carboxymethyl chitosan: a new water-soluble binder for Si anode of Li-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 247: 327-331.
- [34] LIU J, ZHANG Q, ZHANG T, et al. A robust ion-conductive biopolymer as a binder for Si anodes of lithium-ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(23): 3599-3605.
- [35] YOON D E, HWANG C, KANG N R, et al. Dependency of electrochemical performances of silicon lithium-ion batteries on glycosidic linkages of polysaccharide binders[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(6): 4042-4047.
- [36] HU S, CAI Z, HUANG T, et al. A modified natural polysaccharide as a high-performance binder for silicon anodes in lithium-ion batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(4): 4311-4317.
- [37] BIE Y, YANG J, NULI Y, et al. Natural karaya gum as an excellent binder for silicon-based anodes in high-performance lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(5): 1919-1924.
- [38] KOO B, KIM H, CHO Y, et al. A highly cross-linked polymeric binder for high-performance silicon negative electrodes in lithium ion batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(35): 8762-8767.
- [39] SONG J, ZHOU M, YI R, et al. Interpenetrated gel polymer binder for high-performance silicon anodes in lithium-ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(37): 5904-5910.
- [40] HWANG C, JOO S, KANG N R, et al. Breathing silicon anodes for durable high-power operations[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 14433.
- [41] LING M, ZHAO H, XIAO X, et al. Low cost and environmentally benign crack-blocking structures for long life and high power Si electrodes in lithium ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(5): 2036-2042.
- [42] ZHU L, DU F, ZHUANG Y, et al. Effect of crosslinking binders on Li-storage behavior of silicon particles as anodes for lithium ion batteries[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2019, 845: 22-30.
- [43] ZHAO X, YIM C H, DU N, et al. Crosslinked chitosan networks as binders for silicon/graphite composite electrodes in Li-ion batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2018, 165(5): A1110-A1121.
- [44] PARK Y, LEE S, KIM S H, et al. A photo-cross-linkable polymeric binder for silicon anodes in lithium ion batteries[J]. *RSC Advances*, 2013, 3(31): 12625-12630.
- [45] CHEN C, LEE S H, CHO M, et al. Cross-linked chitosan as an efficient binder for Si anode of Li-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(4): 2658-2665.
- [46] LIM S, CHU H, LEE K, et al. Physically cross-linked polymer binder induced by reversible acid-base interaction for high-performance silicon composite anodes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(42): 23545-23553.
- [47] LIM S, LEE K, SHIN I, et al. Physically cross-linked polymer binder based on poly(acrylic acid) and ion-conducting poly(ethylene glycol-co-benzimidazole) for silicon anodes[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 360: 585-592.
- [48] WU Z H, YANG J Y, YU B, et al. Self-healing alginate-carboxymethyl chitosan porous scaffold as an effective binder for silicon anodes in lithium-ion batteries[J]. *Rare Metals*, 2016, 38(9): 832-839.
- [49] LIU J, ZHANG Q, WU Z Y, et al. A high-performance alginate hydrogel binder for the Si/C anode of a Li-ion battery[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(48): 6386-6389.
- [50] WU Z Y, DENG L, LI J T, et al. Multiple hydrogel alginate binders for Si anodes of lithium-ion battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 245: 371-378.
- [51] GU Y, YANG S, ZHU G, et al. The effects of cross-linking cations on the electrochemical behavior of silicon anodes with alginate binder[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 269: 405-414.
- [52] KWON T W, JEONG Y K, Deniz E, et al. Dynamic cross-linking of polymeric binders based on host-guest interactions for silicon anodes in lithium-ion batteries [J]. *ACS Nano*, 2015, 9(11): 11317-11324.
- [53] ZHANG G Z, YANG Y U, CHEN Y H, et al. A quadruple-hydrogen-bonded supramolecular binder for high-performance silicon anodes in lithium-ion batteries[J]. *Small*, 2018, 29(14): 1801189.
- [54] WANG Y, DANG D, LI D, et al. Effects of polymeric binders on the cracking behavior of silicon composite electrodes during electrochemical cycling [J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 438: 226938.
- [55] LEE S H, LEE J H, NAM D H, et al. Epoxidized natural rubber/chitosan network binder for silicon anode in lithium-ion battery [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(19): 16449-16457.
- [56] LIU T, CHU Q, YAN C, et al. Interweaving 3D network binder for high-areal-capacity Si anode through combined hard and soft polymers [J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(3): 1802645.
- [57] ZHU X, ZHANG F, ZHANG L, et al. A highly stretchable cross-linked polyacrylamide hydrogel as an effective binder for silicon and sulfur electrodes toward durable lithium-ion storage [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(11): 1705015.
- [58] CHOI S, KWON T W, COSKUN A, et al. Highly elastic binders integrating polyrotaxanes for silicon microparticle anodes in lithium ion batteries[J]. *Science*, 2017, 357(6348): 279-283.
- [59] CHO Y, KIM J, ELABD A, et al. A pyrene-poly(acrylic acid)-polyrotaxane supramolecular binder network for high-performance silicon negative electrodes[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(51): 1905048.

基金项目:国家重点研发计划项目(2016YFB0100400);国家自然科学基金项目(51604032);北京市优秀人才培养资助项目(2017000097607G094)

收稿日期:2019-12-02;修订日期:2020-06-11

通讯作者:杨娟玉(1975-),女,教授,博士,主要从事锂离子电池负极材料制备技术及其在锂离子电池中的应用研究,联系地址:北京市西城区新街口外大街2号北京有色金属研究总院(100088),E-mail: juanyuyang@163.com

(本文责编:高磊)